BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

AROMATISCHER METHYLKETONE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VON

OTTO CLAUSSEN

aus OLDESLOE.

FREIBURG i. B.

DRUCK DER FR. WAGNER'SCHEN BUCHDRUCKEREI.

1887.

BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

AROMATISCHER METHYLKETONE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VON

OTTO CLAUSSEN

aus OLDESLOE.

FREIBURG i. B.

DRUCK DER FR. WAGNER'SCHEN BUCHDRUCKEREI.

1887.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0154

SEINER LIEBEN MUTTER

IN DANKBARKEIT UND VEREHRUNG

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Aromatisch gemischte Ketone, in denen die Ketonbindung sich direct am Benzolkern befindet, waren bis auf die Jetztzeit fast gar nicht bekannt; näher untersucht war nur das Acetophenon. Der Grund dafür, dass eine so wichtige Körperklasse sich so lange eingehenderem Studium entzogen hat, ist vielleicht darin zu suchen, dass die bisher bekannten Darstellungsmethoden für Ketone mit vielen Schwierigkeiten und Kosten verbunden waren.

Heute gelingt es leicht mit Hülfe der Friedel-Crafts'schen Synthese, zumal wenn man nach dem von Anschütz und Klein und später von Elbs verbessertem Verfahren arbeitet, Ketone in grösserer Menge herzustellen.

Von den Homologen des Acetophenons war nur ein Methyltolylketon bekannt und von diesem auch kaum mehr als der Siedepunkt und die Darstellungsweise.

In letzter Zeit sind vermittelst der Friedel-Crafts'schen Synthese dargestellte weitere Homologen des Acetophenons der Gegenstand vielfacher Untersuchungen im hiesigen Universitäts-Laboratorium gewesen, die zu sehr interessanten Resultaten geführt haben.

Bis jetzt nahm man allgemein an, dass in aromatisch gemischten Ketonen, welche die Ketonbindung direct am Benzolkern enthalten, bei der Oxydation eine Spaltung des Moleküls eintrete und zwar in der Weise, dass die Carbonylgruppe am Benzolkern hängen bleibe und zur Carboxylgruppe oxydirt werde unter Bildung von Benzoësäure, während der fette Rest eine Säure der Essigsäurereihe liefere.

Entgegen dieser allgemeinen Annahme gelang es Claus und Wollner[1]), das p-Xylyl-Methylketon durch directe Oxydation der Ketonmethylgruppe in die entsprechende α-Ketonsäure überzuführen.

Spätere Untersuchungen von Claus und Gärtner[2]) zeigten, dass auch das isomere m-Xylyl-Methylketon sich ohne Schwierigkeiten zu einer α-Ketonsäure oxydiren lässt.

Während sowohl Aceton wie Acetophenon bei Einwirkung wasserentziehender Mittel Condensationsprodukte liefern, gelingt es bei den beiden erwähnten Ketonen nicht, zu entsprechenden Körpern zu gelangen.

Diese beiden auffallenden Erscheinungen veranlassten Herrn Professor Claus weitere gemischte Ketone herstellen und untersuchen zu lassen, wobei mir die Untersuchung des o-Xylyl-Methylketons übertragen wurde.

---

[1]) Berl. Ber. XVIII. 1856. Freib. Dissert. 1885.
[2]) Berl. Ber. XIX. 230. Freib. Dissert. 1886.

Darstellung des o-Xylyl-Methylketons.

Das o-Xylyl-Methylketon wurde nach der von Anschütz und Klein verbesserten Friedel-Crafts'schen Methode unter besonderer Berücksichtigung der von Claus und Wollner[1]) über das p-Xylyl-Methylketon gemachten Erfahrungen dargestellt.

In einen geräumigen, mit einem Rückflusskühler versehenen Kolben bringt man 100 gr. Aluminiumchlorid, übergiesst dieselben mit gut getrocknetem Schwefelkohlenstoff, so dass sie ganz von der Flüssigkeit bedeckt sind, fügt hierzu in kleinen Portionen ein Gemisch von 100 gr. o-Xylol und 79 gr. Acetylchlorid unter jeweiligem Umschütteln. Die Mengenverhältnisse sind den Molekulargewichten entsprechend genommen. Die Reaction beginnt sofort, kenntlich an der starken Salzsäureentwicklung. Nachdem die letzte Portion Xylols und Acetylchlorids eingetragen ist, überlässt man das Gemisch für einige Zeit — etwa 20 Minuten — sich selbst. Wenngleich sich auch jetzt noch Salzsäure entwickelt, somit die Reaction noch keineswegs beendet ist, so thut man doch gut, die Reaction zu unterbrechen, weil das o-Xylyl-Methylketon gerade wie das von Wollner bearbeitete p-Xylyl-Methylketon grosse Neigung zeigt,

---

[1]) Freib. Dissert. 1885.

bei längerer Einwirkung des Aluminiumchlorids zu verharzen. Man bringt nun, um das Aluminiumchlorid zu zerstören, Wasser in kleinen Portionen durch den Rückflusskühler in den Kolben, doch ist hierbei Vorsicht zu beobachten, da selbst auf Zusatz geringer Portionen Wasser zuweilen eine so heftige Reaction und Wärmeentwicklung eintritt, dass nicht unbeträchtliche Mengen Schwefelkohlenstoffs zum Kühler hinausgeschleudert werden. Dabei findet eine sehr energische Entwicklung von Salzsäure statt. Hört die Salzsäure-Entwicklung auf, ist somit alles Aluminiumchlorid zersetzt, so fügt man etwas concentrirte Salzsäure hinzu, um die gebildete Thonerde zu lösen und destillirt mehrere Stunden mit Wasserdampf. Es geht zunächst Schwefelkohlenstoff, dann Xylol mit wenig Keton über, während die Hauptmenge des Ketons auf dem Wasser schwimmend zurückbleibt. Ein mehrstündiges Destilliren ist deshalb nothwendig, weil die letzten Spuren des Schwefelkohlenstoffes nur schwierig zu entfernen sind.

Das auf dem Wasser schwimmende rohe Keton wird durch den Scheidetrichter vom Wasser getrennt und mit Aether aufgenommen. Zur Entfernung der Salzsäure und der bei der Reaction gebildeten Essigsäure ist es nothwendig, diese ätherische Lösung wiederholt mit Wasser auszuwaschen. Dieselbe wird dann über Chlorcalcium getrocknet, der Aether verdunstet und der Rückstand der fractionirten Destillation unterworfen.

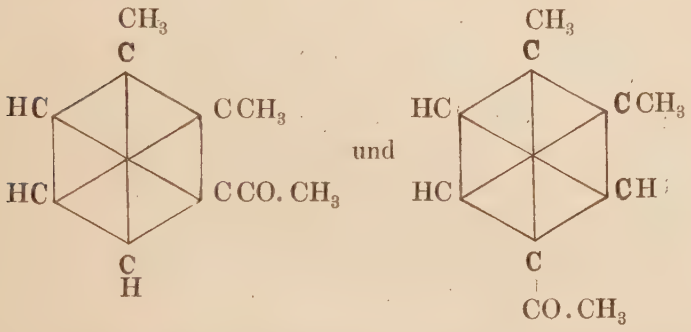
Wie schon erwähnt, hat das Keton grosse Neigung in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu verharzen; man ist daher gezwungen, in kürzester Zeit die Reaction zu beenden. Die beste Ausbeute erhält man, wenn man so arbeitet, dass bei Innehaltung der angegebenen Mengenverhältnisse das Eintragen des Gemisches von Xylol und Acetylchlorid und das Zersetzen des Aluminiumchlorids zusammen etwa $1^1/_2$ Stunden in Anspruch nimmt. Lässt man das Aluminiumchlorid länger einwirken, so verharzt

eine relativ grosse Menge, unterbricht man die Reaction früher, so bildet sich überhaupt nur wenig Keton und man bekommt bei der Destillation grösstentheils unzersetztes Xylol.

Da es ferner Hauptsache ist, Aluminiumchlorid und Acetylchlorid vor Feuchtigkeit zu schützen, so thut man gut, den Rückflusskühler mit einem Chlorcalciumröhrchen zu versehen.

Bei Beobachtung aller Vorsichtsmassregeln wurden durchschnittlich aus 100 gr. Xylol 60 gr. Keton gewonnen neben ca. 20 gr. unzersetzten Xylols.

Der Theorie nach sind zwei isomere Ketone möglich, nämlich:



je nachdem die Ketonisirung an Stelle 3 oder 4 stattgefunden hat. In Wirklichkeit indessen hat sich nur ein Keton gebildet und zwar dasjenige, dem, wie weitere Versuche gezeigt haben, die zweite Formel zukommt.

Orthoxylyl-Methylketon.

Das o-Xylyl-Methylketon ist eine leicht bewegliche, farblose und stark lichtbrechende Flüssigkeit von ölartiger Consistenz. Es siedet constant bei 243° C. (uncorr.), besitzt einen nicht unangenehmen aromatischen Geruch, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig, ist unlöslich in Wasser. Mit Wasserdämpfen ist es nur spurweise flüchtig. Durch längeres Stehenlassen im Eisschrank konnte es nicht zum Erstarren gebracht werden. Bei längerem Stehen am Lichte färbt es sich allmälig dunkler, besonders schnell, wenn es mit Spuren anderer Substanzen verunreinigt ist.

Die Elementaranalyse des Ketons ergab folgende Zahlen:

0,1854 gr. Substanz gaben:

0,5511 gr. CO_2, entsprechend 0,1503 gr. C
oder 80,97% C.

0,1400 gr. H_2O, entsprechend 0,0155 gr. H
oder 8,38% H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 81,08%	C = 80,97%
H = 8,16%	H = 8,38%.

Oxydationsversuche.

Claus und Wollner[1]) gelang es bei ihren Untersuchungen über p-Xylyl-Methylketon, durch Oxydation zu einer Ketonsäure zu gelangen: eine Reaction, die insofern von besonderem Interesse ist, als man bis dahin allgemein annahm, dass bei der Oxydation von Ketonen stets eine Spaltung des Moleküls eintrete und zwar in der Weise, dass der mit dem Benzolkern verbundene Carbonylrest zur Carboxylgruppe und der fette Rest zu einer Säure der Essigsäurereihe oxydirt werde.

Nach der von den Genannten seiner Zeit angegebenen Vorschrift versuchte ich die Oxydation des o-Xylylmethylketons mit übermangansaurem Kali in der Kälte, als dem schwächsten Oxydationsmittel. 15 gr. Keton wurden mit Natronlauge versetzt und das Gemisch in eine geräumige Flasche von ca. 3 bis 4 Liter Inhalt gethan; hierzu wurden 31,6 gr. übermangansaures Kali, welche in 3 Liter Wasser gelöst waren, in Portionen hinzugefügt. Die angewandte Menge des übermangansauren Kalis ist die berechnete Menge, welche nothwendig ist, um in dem Keton eine Methylgruppe in die Carboxylgruppe überzuführen.

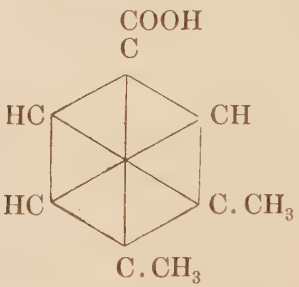
Sobald man eine Portion des Oxydationsmittels hinzugefügt, schüttelt man so lange, bis die violette Lösung grün geworden ist, und fügt nun eine neue Portion hinzu. Hat man alles übermangansaure Kali eingetragen, so schüttelt man so lange, bis die grüne Farbe verschwunden und die über dem ausgeschiedenen Braunstein stehende Flüssigkeit farblos ist.

Fortgesetztes Schütteln ist nothwendig, um das Keton, welches specifisch leichter ist als Wasser, möglichst fein in dem Oxydationsmittel zu vertheilen.

---

[1]) Freib. Dissertat. 1885.

Nachdem der Braunstein sich abgesetzt hat, filtrirt man denselben ab, wäscht ihn aus und fällt aus der alkalischen Lösung mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure die freie Säure aus. Auf Zusatz von Salzsäure trübt sich die Flüssigkeit sofort, und nach längerem Stehen hat sich am Boden des Gefässes ein weisser, krystallinischer Niederschlag, dem indessen noch unzersetztes Keton beigemengt ist, abgesetzt. Zur Trennung des Ketons von der Säure wird letztere abermals in Natronlauge gelöst und das Keton mit Aether ausgezogen. Die aus dieser Lösung mit concentrirter Salzsäure ausgefällte, gut ausgewaschene und getrocknete Säure schmilzt constant bei 163° C., dem Schmelzpunkt der sogenannten Paraxylylsäure von folgender Structur:



Die Elementaranalyse derselben ergab folgende Zahlen:

0,1954 gr. Substanz gaben:

0,5164 gr. CO_2, entsprechend 0,1408 gr. C
oder 72,06 % C.

0,1136 gr. H_2O, entsprechend 0,0126 gr. H
oder 6,45 % H.

Berechnet für Paraxylylsäure:		Gefunden:	
C	= 72,00 %	C	= 72,06 %
H	= 6,66 %	H	= 6,45 %.

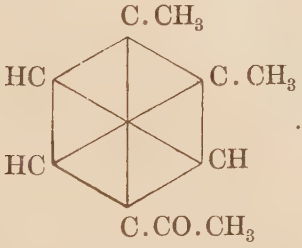
Bei allen Wiederholungen des Versuches wurde neben unzersetztem Keton als einziges Produkt stets nur Paraxylylsäure gefunden.

Es scheint somit selbst bei Anwendung einer sehr verdünnten Lösung von übermangansaurem Kali nicht zu gelingen, die Oxydation so zu leiten, dass eine α-Ketonsäure entsteht, entsprechend der α-Ketonsäure aus p-Xylyl-Methylketon.

Andererseits haben indessen diese Oxydationsversuche Aufschluss über die Constitution des Ketons ergeben, denn wenn bei der Oxydation desselben die Paraxylylsäure:

$$C_6\ H_3\ COOH(1)\ CH_3(3)\ CH_3(4)$$

entsteht, so muss dem Keton selbst folgende Structur zukommen:



Es muss also die Ketonisirung zur einen Methylgruppe in Parastellung, zur anderen in Metastellung stattgefunden haben.

Condensationsversuche.

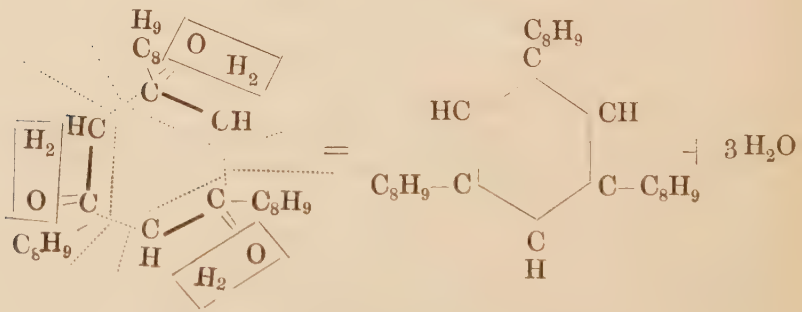
Behandelt man Aceton mit wasserentziehenden Mitteln — Aetzkali, Schwefelsäure, Salzsäure —, so entstehen unter Abspaltung von Wasser je nach den Versuchsbedingungen Mesityloxyd, Phoron oder Mesitylen.

Die Bildung von Mesitylen aus Aceton ist deshalb von besonderem Interesse, weil jene Reaction zu den wenigen gehört, vermittelst welcher man direct von fetten zu aromatischen Verbindungen gelangt. Die Bildung des Mesitylens verläuft nach folgender Gleichung:

$$3\ CO{<}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} - 3\ H_2O = C_6\ H_3\ (CH_3)_3.$$

Aus einem gemischt aromatischen Keton, dem Acetophenon, gelangten Engler und Heyne[1]) durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas zu einem dem Mesitylen analogen Condensationsprodukt, dem Triphenylbenzol.

Auf Veranlassung des Herrn Professors Claus unternahm ich es, auch mit dem o-Xylyl-Methylketon Condensationsversuche vorzunehmen, in der Hoffnung, zu einem dem Triphenylbenzol homologen Producte, dem Trixylylbenzol zu gelangen. Dasselbe müsste sich nach folgender Gleichung bilden:



3 Mol. o-Xylylmethylketon. Trixylylbenzol.

[1]) Berl. Ber. 1873, 638.

Als wasserentziehendes Mittel wurde zunächst concentrirte Schwefelsäure angewandt.

Condensationsversuche mit conc. Schwefelsäure.

Das Keton wurde in Schwefelsäure gelöst und längere Zeit sich selbst überlassen, wobei jedoch keine Reaction stattfand, denn auf Zusatz von Wasser schied sich dasselbe unzersetzt wieder aus. Eine andere Portion wurde in einer Retorte vorsichtig mit Schwefelsäure erhitzt. Schon nach kurzer Zeit trat eine heftige Reaction ein, bei welcher unter starker Entwicklung von schwefeliger Säure das Keton völlig verkohlte.

Condensation mit trockenem Salzsäuregas.

Ich verfuhr hierbei auf dieselbe Weise, wie Siats[1]) bei der Darstellung des Triphenylbenzols aus Acetophenon.

Eine Portion des Ketons wurde in ein Röhrchen gethan und mässig erwärmt, während gleichzeitig gasförmige Salzsäure, welche durch concentrirte Schwefelsäure und über Chlorcalcium gut getrocknet war, eingeleitet wurde. Schon nach einer Viertelstunde begann das Keton sich dunkler zu färben, nach ca. 2 Stunden hatte es eine tiefbraune Farbe angenommen. Die Reaction wurde jetzt unterbrochen und das Röhrchen an einem mässig warmen Orte während 2 Tage sich selbst

---

[1]) Freib. Dissert. 1878/79.

überlassen. Nach dieser Zeit war die Flüssigkeit zu einer festen krystallinischen Masse erstarrt. Die Krystalle, welche einen starken aromatischen Geruch besitzen, wurden von der Flüssigkeit abfiltrirt und zum Trocknen an der Luft ausgebreitet, wobei sie allmälig eine immer hellere Farbe annahmen, bis sie schliesslich nach mehreren Tagen völlig trocken eine hellgelbe Farbe behielten. Zur weiteren Reinigung wurden sie wiederholt aus Aether und aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Dies so gereinigte Condensationsprodukt schmilzt constant bei 113° C. (uncorr.), krystallisirt aus Aether und heissem Alkohol in kleinen, gut ausgeprägten, schwach gelbgefärbten Nadeln. Es löst sich leicht in Aether, schwieriger in Alkohol und ist unlöslich in Wasser.

Die Elementaranalyse führte zu folgendem Resultat:

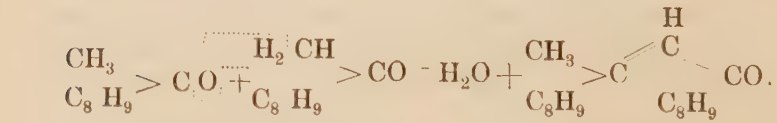
0,3658 gr. Substanz gaben:

1,1505 gr. CO_2, entsprechend 0,3137 gr. C,
0,2573 gr. H_2O, entsprechend 0,0286 gr. H,

oder in Procenten: 85,98% C und 7,83% H.

Ein dem Triphenylbenzol entsprechendes Produkt verlangt 92,29% C., während ein dem Mesityloxyd analoges Produkt 86,31% C und 7,93% H verlangt: Zahlen, welche mit den gefundenen übereinstimmen.

Man hat es demnach mit einem Körper zu thun, der, dem Mesityloxyd entsprechend, sich aus 2 Molekülen Keton durch Austritt von einem Molekül Wasser gebildet hat.



Obgleich sich dies Produkt so leicht bildet, so ist es mir nicht gelungen, durch längeres und wiederholtes Einleiten von trockener, gasförmiger Salzsäure zu höheren Condensationsprodukten zu gelangen. Bei einer Reihe von Versuchen, die unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt wurden, bildete sich stets dasselbe Produkt. Nur ein einziges Mal erhielt ich neben diesem Körper in geringen Mengen einen zweiten, der in kaltem Alkohol unlöslich war, wenig löslich in heissem Alkohol und kaltem Aether. Aus heissem Aether krystallisirte er in langen, feinen, seideglänzenden Nadeln, die constant bei 173° C. (uncorr.) schmolzen.

Zwei unter sich übereinstimmende Analysen, die mit diesem Produkt ausgeführt wurden, führten zu folgenden Resultaten:

I. Analyse:

0,2119 gr. Substanz gaben:
0,7295 gr. CO_2, entsprechend 0,1987 gr. C,
0,1547 gr. H_2O, entsprechend 0,0172 gr. H.

II. Analyse:

0,1846 gr. Substanz gaben:
0,6355 gr. CO_2, entsprechend 0,1733 gr. C,
0,1272 gr. H_2O, entsprechend 0,0141 gr. H,

oder in Procenten ausgedrückt:

I.		II.	
C	= 93,87 %	C	= 93,83 %
H	= 8,1 %	H	= 7,66 %.

Es lag also ein Körper vor, der reicher an Kohlenstoff ist, als das Trixylylbenzol, das höchste Condensationsprodukt aus o.-Xylyl-Methylketon, welches, wie schon erwähnt, nur 92,29 % C. verlangt.

Vermittelst der Friedel-Crafts'schen Synthese gelangt man von niederen aromatischen Kohlenwasserstoffen zu höheren, allein schon im Jahre 1882 zeigten die Genannten,[1]) dass neben dem Aufbau auch ein Abbau stattfinde, dass trockene Salzsäure bei Gegenwart von Aluminiumchlorid im Stande sei, von methylirten Benzolen Methylgruppen abzuspalten, Erscheinungen, welche durch die Untersuchungen von Jacobsen[2]) und Anschütz[3]) bestätigt wurden.

Es ist deshalb durchaus nicht unwahrscheinlich, dass bei der Darstellung des Ketons durch die Einwirkung von Salzsäure zum Theil Methylgruppen des Xylols abgespalten sind, und dass nun in kleinen Mengen neben dem o-Xylyl-Methylketon Tolyl-Methylketon und Acetophenon gebildet wurden. Es ist denkbar, dass diese Ketone beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure für sich allein oder miteinander condensirt wurden, und dass also auf diese Weise ein Produkt mit so hohem Kohlenstoffgehalt entstand. Es verlangt ein Produkt, welches entstanden ist durch Austritt von 3 Molekülen Wasser:

aus 3 Mol. Acetophenon 94,12% C.,
aus 2 Mol. Acetophenon + 1 Mol. Tolylmethylketon 93,75%,
aus 2 Mol. Acetophenon + 1 Mol. o-Xylylmethylketon 93,42%,
aus 3 Mol. Tolylmethylketon 93,10% C.

Der Analyse nach kann der Körper eines der drei ersten Condensationsprodukte sein; allein das von Siatz aus Acetophenon dargestellte Triphenylbenzol krystallisirt in gut ausgebildeten Rhomboëdern, während das vorliegende Produkt lange Nadeln bildet. Die Schmelz-

[1]) Journ. Chem. soc. 1882. I. p. 115.
[2]) Berl. Ber. XVIII. 338.
[3]) Berl. Ber. XVII. 2816.

punktdifferenz beträgt allerdings nur 3° C., denn das Triphenylbenzol schmilzt bei 170° C. Welches von den beiden anderen Produkten der fragliche Körper indessen sein kann, ist nicht mit Bestimmtheit festzustellen, da es mir nicht gelungen ist, durch Mischen der betreffenden Ketone und Einleiten von Salzsäure dasselbe Produkt wieder zu bekommen.

Condensation mit Phosphorsäureanhydrid.

In das Keton wurde in kleinen Portionen Phosphorsäureanhydrid gebracht und das Gemenge mässig erwärmt. Es tritt schon in der Kälte Reaction ein, denn das Keton färbt sich auf Zusatz von Phosphorsäureanhydrid dunkel. Nach einiger Zeit wurde der Kolbeninhalt der Destillation unterworfen. Anfangs ging eine Flüssigkeit über, dann kam ein Produkt, welches in der Vorlage sofort krystallinisch erstarrte. Der bei weitem grösste Theil des Ketons indessen verharzte.

Der feste Körper, der durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether gereinigt wurde, reagirte sauer, löste sich in Kalilauge und schmolz constant bei 163° C., dem Schmelzpunkt der Paraxylylsäure:

$$C_6H_3\ COOH\ (1)\ CH_3\ (3)\ CH_3\ (4).$$

Die Analyse desselben führte zu folgenden Zahlen:

0,2176 gr. Substanz gaben:

0,5774 gr. CO_2, entsprechend 0,1575 gr. C,
oder 72,37% C,

0,1258 gr. H_2O, entsprechend 0,0140 gr. H,
oder 6,66% H.

Berechnet für Paraxylylsäure:	Gefunden:
C = 72,00%	C = 72,37%
H = 6,66%	H = 6,66%.

Es unterliegt somit nach Schmelzpunkt und Analyse keinem Zweifel, dass der vorliegende Körper wirklich Paraxylylsäure ist. — Da Phosphorsäureanhydrid niemals oxydirend wirkt, so kann die Säure kein primäres Produkt sein; wahrscheinlich vollziehen sich bei der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf das Keton eine Reihe vielleicht sehr complicirter Reactionen, als deren Endprodukt die Säure anzusehen ist.

Condensation zu einem dem Aldol entsprechenden Produkt.

Bei seinen Untersuchungen über Aldehyde fand Wurtz,[1]) dass Aldehyd in Berührung mit verdünnter Salzsäure eine eigenthümliche Condensation erleidet zu einem Körper, dem er den Namen Aldol beilegte, der seiner Stellung im System nach indessen als β-Oxybuttersäurealdehyd zu bezeichnen ist. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$CH_3\ CHO + \begin{matrix} H \\ CH_2 \end{matrix} CHO = CH_3\ CH{<}\begin{matrix} OH \\ CH_2 \end{matrix} CHO.$$

Da Ketone und Aldehyde in ihrem chemischen Verhalten vielfache Aehnlichkeiten zeigen, so wäre die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass aus dem o.-Xylyl-Methylketon beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure ein analoges Condensationsprodukt entstehe, nur müsste

[1]) Compt. rend. 74, 1361; 1872.
Journ. f. pr. Chem. N. F. V. Jahresber. 1872.

man hier einen tertiären Alkohol erwarten, wie die folgende Formel zeigt:

$$\begin{matrix} C_8H_9.CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ CH_2CO.C_8H_9 \end{matrix} = \begin{matrix} C_8H_9.COH \\ | \diagdown \\ CH_3 \quad CH_2.CO.C_8H_9. \end{matrix}$$

Nach der von Wurtz gegebenen Vorschrift wurde zu 10 gr. Keton zunächst Wasser von 0° C. gebracht, das Gemenge in eine Kältemischung gethan und nun allmählich 20 gr. auf — 10° C. abgekühlte Salzsäure von 21° Beaumé hinzugefügt. Als nach längerem Stehen in der Kältemischung noch keine Reaction eingetreten war, wurde das Gemisch in den Eisschrank gestellt und mehrere Tage sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit hatten sich kleinere Krystalle an den Wandungen des Glases ausgeschieden, die sich bei näherer Untersuchung als identisch erwiesen mit dem Condensationsprodukt, welches durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in o-Xylyl-Methylketon entstanden war. Da selbst nach mehreren Wochen der Geruch nach Keton noch nicht verschwunden war, so wurde nach den Angaben von Wurtz die Salzsäure mit Soda neutralisirt, mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers erwies sich die zurückbleibende Flüssigkeit als unzersetztes Keton.

Reductionsversuche.

Durch Einwirkung nicht zu stark wirkender Reductionsmittel auf Ketone gelangt man allgemein zu secundären Alkoholen.

Zu 20 gr. Keton wurden alkoholische Kalilauge

— ca. 20 gr. Aetzkali auf 100 gr. Alkohol — und etwa 30 gr. Zinkstaub gegeben. Um die Wasserstoffentwicklung zu fördern, setzte ich Eisenfeilspähne hinzu. Dies Gemenge wurde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade 5 bis 6 Tage erwärmt, nach welcher Zeit die anfangs ziemlich lebhafte Wasserstoffentwicklung bedeutend nachgelassen hatte. Die vom Zink abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade eingedampft, wobei sich Zinknatrium ausschied. Nach dem Verdunsten des Alkohols wurde der zurückgebliebene Rückstand mit Aether und Wasser behandelt; der gebildete Alkohol löst sich in Aether, das Zinknatrium in Wasser. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über Chlorcalcium und dem Verdunsten des Aethers blieb der Alkohol zurück, der etwa zwischen 250° und 260° C. siedet, ohne indessen einen constanten Siedepunkt zu zeigen.

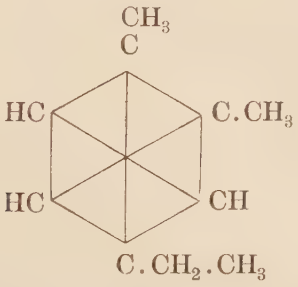
Der Alkohol ist eine klare, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, die bei längerem Stehen krystallinisch erstarrt; er besitzt einen nicht unangenehmen aromatischen Geruch.

Da der Alkohol sich von dem dazu gehörigen Keton nur durch den Mehrgehalt von 2 Wasserstoffatomen unterscheidet, die Wasserstoffbestimmungen aber bei Verbrennungen die relativ ungenauesten sind, so lässt sich durch die Analyse, zumal bei einem so hohen Molekulargewicht, wie das des Ketons, nicht nachweisen, dass der vorliegende Körper wirklich ein secundärer Alkohol ist.

Um aber den Nachweis zu liefern, dass sich wirklich ein Alkohol gebildet, wurde das Reductionsprodukt mit der berechneten Menge Chromsäure oxydirt, wobei in der That o-Xylyl-Methylketon zurückgebildet wurde.

Reduction mit Jodwasserstoffsäure.

Wenn man durch Einwirkung stark reducirender Mittel im o-Xylyl-Methylketon das Sauerstoffatom durch 2 Wasserstoffatome ersetzt, so gelangt man zu einem Kohlenwasserstoff, einem Dimethyläthylbenzol, dem folgende Structur zukommen muss:



Derselbe würde isomer sein mit dem von Jacobsen[1]) aus Aceton und Methyläthylketon dargestellten symmetrischen und dem von Fittig und Ernst[2]) dargestellten unsymmetrischen $C_6H_3 . CH_3$ (1) CH_3 (3) CH_3 (4) Dimethyläthylketon.

10 gr. Keton und 5 gr. Phosphor wurden mit 5 gr. Wasser in ein mit einem Rückflusskühler versehenes Kölbchen gebracht; in dies Gemenge wurden durch den Kühler in kleinen Portionen 6,8 gr. fein zerriebenes Jod eingetragen.

Während des Eintragens, das etwa eine Stunde in Anspruch nahm, wurde das Kölbchen auf dem Luftbad vorsichtig erwärmt. Es beginnt die Reaction sehr bald, kenntlich an den durch den Kühler entweichenden

[1]) Berl. Ber. VII. 1432.
[2]) Ann. d. Chem. 139. 192.

Dämpfen von Jodwasserstoffsäure. Das so mit kleiner Flamme mässig erwärmte Gemenge wurde 4—5 Tage sich selbst überlassen.

Bringt man nun den Inhalt des Kölbchens in ein grösseres Gefäss und destillirt mit Wasserdampf, so schwimmt in der Vorlage auf dem mit übergegangenen Wasser eine ölige Schicht, welche durch den Scheidetrichter getrennt, über Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen wurde. Die grössere Menge ging bei ca. 170° C. über, ohne indessen einen constanten Siedepunkt zu zeigen.

Die folgende Gleichung für die Reduction zu einem Kohlenwasserstoff:

$$3\ C_6H_3(CH_3)_2\ CO\ .\ CH_3 + 4\ PJ_3 + 12\ H_2O = 3\ C_6H_3(CH_3)_2\ CH_2\ CH_3 + 3\ H_2O + J_{12} + 4\ POH_3$$

würde auf 10 gr. Keton nur 3,43 gr. J und 0,279 gr. P verlangen.

Es wurden aber die doppelten Mengen von Jod und Phosphor angewandt, weil bei der Reaction ein grosser Theil des Jod als Jodwasserstoffsäure entweicht.

Der so gewonnene Kohlenwasserstoff ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel, dessen Geruch an Petroleum erinnert; er ist specifisch leichter als Wasser.

Die Analyse desselben ergab folgendes Resultat:

0,1579 gr. Substanz gaben:
0,5177 gr. CO_2, entsprechend 0,1412 gr. C,
0,1490 gr. H_2O, entsprechend 0,0165 gr. H.

Berechnet für den Kohlenwasserstoff:	Gefunden:
C = 89,55 %	C = 89,43 %
H = 10,45 %	H = 10,45 %.

Verhalten des Ketons gegen Hydroxylamin.

Nach den von Victor Meyer[1]) und von Widmann[2]) gegebenen Vorschriften liess ich auf das Keton salzsaures Hydroxylamin einwirken.

6 gr. Keton wurden in Alkohol gelöst, dazu wurden $5^1/_2$ gr. salzsaures Hydroxylamin, das Doppelte der berechneten Menge gegeben. Zu diesem Gemisch gab ich $10\,^0/_0$ Sodalösung und zwar wieder das Doppelte der berechneten Menge, welche nöthig ist, um alle Salzsäure des salzsauren Hydroxylamins zu binden.

Wird auf Zusatz der wässerigen Lösung von Soda Keton aus der alkoholischen Lösung ausgefällt, so muss man natürlich noch so viel Alkohol zusetzen, als nöthig ist, um das Keton wieder in Lösung zu bringen.

Als nach mehrtägigem ruhigem Stehen der Geruch nach Keton verschwunden war, wurde der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt. Nach dem Verdunsten desselben hat man im Gefäss zwei Schichten, von denen die obere beim Erkalten in gut ausgebildeten, strahlenförmig gruppirten Nadeln erstarrte. Dieselben wurden herausgenommen, gewaschen, getrocknet und aus Aether umkrystallisirt.

Die so gewonnenen weissen, seideglänzenden Nadeln schmolzen bei 89—90° C. (uncorr.).

---

[1]) Berl. Ber. XV. 1324.
[2]) Berl. Ber. XIX. 587.

Der Vorgang, nach welchem sich das Produkt bildet, wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\begin{array}{l} C_6H_3(CH_3)_2 \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + H_2N.OH = H_2O + \begin{array}{l} C_6H_3(CH_3)_2 \\ CNOH \\ | \\ CH_3 \end{array}.$$

Verhalten des Ketons gegen Phenylhydrazin.

Versetzt man das in Eisessig gelöste Keton mit der doppelten Menge Phenylhydrazin, so beginnt schon nach kurzer Zeit eine Ausscheidung von Krystallen, bis nach wenigen Minuten die ganze Flüssigkeit zu einem hellgelb gefärbten Brei erstarrt ist.

Um den Eisessig zu entfernen, wurde die Masse auf das Wasserbad gesetzt, allein beim Erwärmen bildete sich in beträchtlicher Menge ein rother Farbstoff, von welchem die Krystalle nur schwer und unter grossen Verlusten zu reinigen waren.

Dieser Farbstoff bildet sich allmälig auch schon beim Stehen der Krystalle an der Luft.

Bei einer grösseren Probe wurde der Eisessig sofort nach beendeter Reaction mit der Saugpumpe abfiltrirt, die schwachgelben Krystalle mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, bis sie völlig weiss und die ablaufende Flüssigkeit farblos war.

Auch hierbei hat man nicht unbedeutende Verluste.

Die so gereinigten glänzenden, farblosen Krystalle schmolzen bei 103° C. (uncorr.), aber schon nach einigen Tagen begannen sie sich braun zu färben, bis sie nach

längerer Zeit unter Ausscheidung ölartiger Tropfen zu einer tiefbraunen Masse erweicht waren.

Das Condensationsprodukt bildet sich nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_3(CH_3)_2 \\ CH_3 \end{matrix} > CO + H_2N.NH\,C_6H_5 = H_2O +$$

$$\begin{matrix} C_6H_3(CH_3)_2 \\ CH_3 \end{matrix} > CN-NH\,C_6H_5.$$

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Keton.

20 gr. Keton wurden mit der zur Bildung des Chlorids berechneten Menge von Phosphorpentachlorid (28 gr.) vermischt. Schon in der Kälte trat eine Reaction ein, welche durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt wurde. Um das bei der Reaction gebildete Phosphoroxychlorid entfernen zu können, löste ich den Kolbeninhalt in Chloroform und behandelte ihn mit Wasser. Da bei der Zersetzung des Phosphoroxychlorids mit Wasser nicht unbeträchtliche Wärmemengen entwickelt werden, und da ferner die Chloride von Ketonen beim Erwärmen mit Wasser unter Rückbildung von Ketonen reagiren, so muss das Kölbchen während der Operation gut gekühlt werden. Nach dem Auswaschen wurde die Lösung über Chlorcalcium getrocknet, das Chloroform verdunstet und eine Probe des Rückstandes der fractionirten Destillation unterworfen, wobei sich jedoch unter Abspaltung von Salzsäure das Chlorid zersetzte.

Da nach Angabe von Arno Behr[1]) das Chlorid des Benzophenons beim Destilliren dieselbe Zersetzung erleidet, so versuchte ich nach der von Kekulé und Franchimont[2]) angegebenen Methode zur Destillation des Benzophenonchlorids eine zweite Probe zu destilliren.

Die Vorlage wurde mit einer Bunsen'schen Wasserluftpumpe in Verbindung gebracht und so ein luftverdünnter Raum hergestellt, während gleichzeitig bei der Destillation eine durch den Tubulus des Siedegefässes eingeführte und mit einer feinen Spitze in die siedende Flüssigkeit tauchende Röhre einen schwachen Luftstrom vermittelte. Aber auch hierbei fand eine Zersetzung des Produktes unter Abspaltung von Salzsäure statt.

Die mit dem Destillat nach der Methode von Carius ausgeführten Chlorbestimmungen zeigten, dass der Körper zwar Chlor enthalte, indessen entsprach dieser Gehalt keineswegs einem Produkt, dem die Formel:

$$C_6 H_3 (CH_3)_2 C Cl_2 . CH_3$$

zukommt.

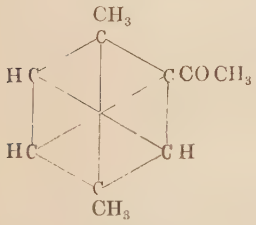
[1]) Berl. Ber. III. 75.

[2]) Berl. Ber. V. 909.

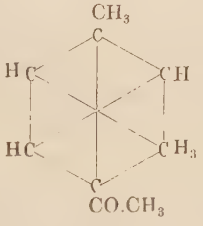
Wenn aus dem p-Xylyl-Methylketon und dem m-Xylyl-Methylketon durch Oxydation α-Ketonsäuren entstehen, dagegen bei dem o-Xylyl-Methylketon selbst bei Anwendung der schwächsten Oxydationsmittel stets unter Spaltung des Moleküls Xylylcarbonsäure sich bildet, so kann ein derartig verschiedenes Verhalten zunächst nur durch die verschiedene Stellung der Seitenketten im Molekül zu einander bedingt werden.

Nach den im hiesigen Laboratorium vorgenommenen Untersuchungen über verschiedene aromatische Methylketone scheint die von Herrn Professor Claus ausgesprochene Annahme berechtigt, dass nur diejenigen von ihnen bei der Oxydation α-Ketonsäuren zu bilden vermögen, in denen eine Seitenkette zur Ketonbindung in Orthostellung steht.[1])

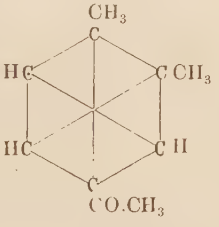
Von den 3 Xylyl-Methylketonen, denen folgende Formeln entsprechen:



p-Xylylmethylketon



m-Xylylmethylketon



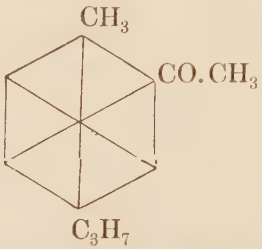
o-Xylylmethylketon

liefern nur die beiden ersteren Ketonsäuren;[2])

[1]) Berl. Ber. XIX. 235.

[2]) Freib. Dsisert. 1885 u. 1886. Berl. Ber. XIX. 234.

gleichfalls lässt sich das von Claus und Cropp bearbeitete Methyl-p-Cymylketon [1])



ohne Schwierigkeit zu einer α-Ketonsäure oxydiren, während dagegen das o-Xylylmethylketon und das von Claus und Riedel [2]) bearbeitete Paratolylmethylketon, in denen keine Methylgruppen in Orthostellung zur Ketonbindung stehen, bei der Oxydation direct Xylylcarbonsäure und Terephtalsäure liefern.

Wird die Fähigkeit, α-Ketonsäure zu bilden, durch eine derartige Methylgruppe in Orthostellung bedingt, so darf sich auch das Acetophenon unter keinen Umständen zu einer Ketonsäure oxydiren lassen.

Herr Professor Claus hat im hiesigen Universitätslaboratorium durch Herrn Dr. Stromenger [3]) eine Reihe von Versuchen mit dem Acetophenon in dieser Richtung anstellen lassen, bei denen es jedoch übereinstimmend mit früheren Angaben niemals gelungen ist, die Oxydation so zu hemmen, dass die Phenylxylylsäure entsteht, — statt dessen bildet sich direct Benzoësäure.

Ich habe dann ebenfalls auf Veranlassung des Herrn Professor Claus das Mesitylmethylketon dargestellt und mit demselben Oxydationsversuche unternommen.

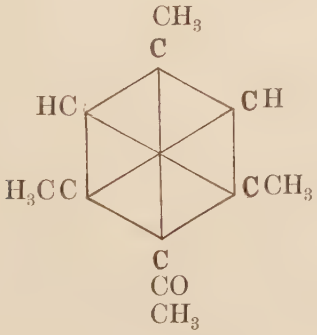
[1]) Berl. Ber. XIX. 233.
[2]) Berl. Ber. XIX. 234.
[3]) Berl. Ber. XIX. 234.

Mesitylmethylketon.

Das Mesitylmethylketon wurde wie das o-Xylyl-Methylketon in der weiter vorn beschriebenen Weise vermittelst der Friedel-Crafts'schen Reaction dargestellt.

Es ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, stark anhaftendem, aromatischem Geruch, dessen Siedepunkt bei 235° C. (uncorr.) liegt. Es ist specifisch leichter als Wasser. Mit Wasserdämpfen ist es wenig, fast gar nicht flüchtig. Beim Stehen an der Luft färbt es sich allmälig dunkler, besonders schnell, wenn es mit andern Substanzen verunreinigt ist.

Isomere sind bei seiner Bildung nicht möglich, es kann immer nur ein Produkt entstehen, bei dem zwei Methylgruppen zur Ketonbindung in Orthostellung und die dritte Methylgruppe in Parastellung steht:



Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

0,2032 gr. Substanz gaben:

0,6065 gr. CO_2, entsprechend 0,1654 gr. C,
oder 81,40% C,

0,1728 gr. H_2O, entsprechend 0,0192 gr. H,
oder 8,90% H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 81,48 %	C = 81,40 %
H = 8,64 %	H = 8,90 %.

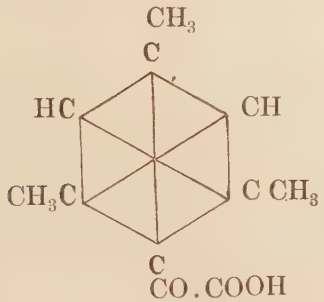
In Eisessig gelöst, bildet das Keton mit Phenylhydrazin schwach gelb gefärbte Krystalle.

Oxydationsversuche mit dem Mesitylmethylketon.

Die Oxydation wurde mit der berechneten Menge übermangansauren Kalis, welche nöthig ist, um eine Methylgruppe des Ketons in die Carboxylgruppe überzuführen, in alkalischer Lösung und in der Kälte, als dem schwächsten Oxydationsmittel vorgenommen. 20 gr. Keton wurden mit Natronlauge versetzt und hierzu wurden portionsweise 39 gr. übermangansauren Kalis, welche in 4 Liter Wasser gelöst waren, hinzugefügt. Nach etwa zweistündigem Schütteln dieses Gemisches war die über dem Braunstein stehende Flüssigkeit farblos geworden. Aus der vom Braunstein abfiltrirten alkalischen Lösung wurde mittelst concentrirter Salzsäure die Säure ausgefällt, die nach einigem Stehen in gut ausgeprägten Würfeln krystallisirte.

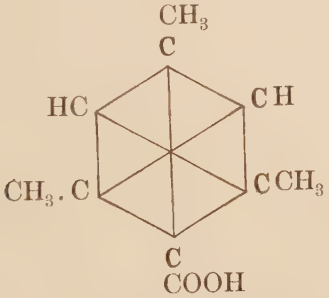
Dies so gewonnene Produkt, das in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leicht löslich war, wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser von dem anhängenden unzersetzten Keton befreit.

Die Säure konnte entweder eine α-Ketonsäure sein:



welche 68,75 % C und 6,26 % H verlangt;

oder Mesitylencarbonsäure:



mit 73,17 % C und 7,33 % H

Die mit der vom Krystallwasser befreiten Säure vorgenommene Elementaranalyse führte zu folgenden Zahlen:

0,2134 gr. Substanz gaben:

0,5735 gr. CO_2, entsprechend 0,1564 gr. C,
oder 73,29 % C,

0,1490 gr. H_2O, entsprechend 0,0166 gr. H,
oder 7,33 % H.

Berechnet für Mesitylencarbonsäure:	Gefunden:
C = 73,17 %	C = 73,29 %
H = 7,33 %	H = 7,77 %.

Die Säure ist demnach als Mesitylencarbonsäure anzusprechen.

Bei mehrfachen, unter verschiedenen Bedingungen angestellten Oxydationsversuchen wollte es anfangs nicht gelingen, ein anderes Produkt als Mesitylencarbonsäure zu erhalten.

Zu einem zweiten Produkt gelangte ich erst, als ich eine Oxydation auf folgende Weise versuchte: Eine noch bedeutend verdünntere Lösung von übermangansaurem Kali als die bisher angewandte, nämlich 20 gr. Permanganat auf etwa 5 Liter Wasser, wurde portionsweise zu dem mit Natronlauge versetzten Keton unter mässigem Schütteln gegeben. Nachdem die letzte Menge des Oxydationsmittels eingetragen, wurde die vom mangansauren Kali grün gefärbte Flüssigkeit, um eine jede Erwärmung, die durch Schütteln etwa veranlasst werden könnte, zu vermeiden, während mehrerer Tage an einem kühlen Orte sich selbst überlassen. Nach Verlauf von etwa 5 Tagen hatte sich in der luftdicht verschlossenen Flasche Braunstein ausgeschieden, und die über demselben stehende Flüssigkeit war farblos geworden. Der Braunstein wurde abfiltrirt und das Filtrat mit concentrirter Salzsäure behandelt. Nach einigen Tagen fanden sich am Boden des Gefässes Krystalle der Mesitylencarbonsäure neben einem Oel. Die Krystalle wurden sorgfältig ausgesucht und das Oel zur Entfernung der Salzsäure wiederholt ausgewaschen. Das auch jetzt noch stark sauer reagirende Produkt wurde mit Natronlauge aufgenommen, worin es sich zum Theil löste; der ungelöste Theil erwies sich bei weiterer Untersuchung als unzersetztes Keton.

Aus dieser alkalischen Lösung fällte ich nach Entfernung des Ketons abermals die Säure als Oel aus, welches nun nach mehreren Tagen krystallinisch erstarrte.

Die schwach gelb gefärbten Krystalle schmolzen

nach dem Waschen und Trocknen constant bei 117 bis 118° C. (uncorr.), während der Schmelzpunkt der Mesitylencarbonsäure bei 155—156° C. (uncorr.) liegt.

Die mit der so weit gereinigten Säure gemachten Analysen ergaben im Durchschnitt 1 — $1^1{}_2$% Kohlenstoff mehr, als sich für die entsprechende α-Ketonsäure berechnet, was jedenfalls darauf zurückzuführen ist, dass es nicht gelingt, die Mesitylencarbonsäure durch Aussuchen ihrer Krystalle völlig von der zweiten Säure zu entfernen.

Eine Trennung der beiden Säuren durch Kochen mit Wasser gelingt auch nicht, weil beim Erwärmen die Ketonsäure, — denn als solche wird man sie ansprechen müssen, — sofort in die Mesitylencarbonsäure übergeführt wird. In Aether, Alkohol, Eisessig lösen sich beide Säuren mit derselben Leichtigkeit.

Die Ausbeute war, wie zu erwarten, gering. Das Keton ist specifisch leichter als Wasser, schwimmt also auf der Lösung des übermangansauren Kalis und kommt mit dem Oxydationsmittel nur zum geringen Theil in Berührung und von diesem Theil wird noch eine relativ grosse Menge gleich weiter oxydirt zur Mesitylencarbonsäure.

Mesitylencarbonsäure.

$C_6 H_2 (CH_3)_3 COOH$.

Dieselbe krystallisirt aus heissem Wasser beim Erkalten in gut ausgeprägten Würfeln, die constant bei 155 — 156° C. (uncorr.) schmelzen; sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig und riecht beim Erwärmen auffallend nach

Honig. In kaltem Wasser ist sie wenig löslich, leicht löslich in heissem Wasser, Aether und Alkohol. Sie enthält $^1/_2$ Molekül Krystallwasser, welches sie bei 110° C. verliert.

0,3168 gr. Substanz verloren beim Erhitzen:
0,0165 gr. H_2O oder 5,52%.

Berechneter Verlust für $^1/_2$ Molekül Krystallwasser:
5,20%.

Der etwas zu grosse Verlust wird dadurch bedingt, dass die Säure mit Wasser, also auch mit ihrem eigenen Krystallwasser, flüchtig ist.

Barytsalz der Mesitylencarbonsäure:

$[C_6 H_2 (CH_3)_3 COO]_2 . Ba + 2 H_2O.$

In die in heissem Wasser gelöste Säure wurde kohlensaurer Baryt im Ueberschuss eingetragen und erwärmt, der Ueberschuss von kohlensaurem Baryt abfiltrirt und das Filtrat bis zur Bildung der Krystallisationshaut eingedampft. Unter dem Exsiccator schied sich aus dieser Lösung das Barytsalz in weissen Nadeln aus.

Bestimmungen des Krystallwassers:

0,4675 gr. Substanz verloren bei 110° C.:
0,0342 gr. H_2O oder 7,31%.

Berechneter Verlust für 2 Moleküle Krystallwasser:
7,21%.

Silbersalz der Mesitylencarbonsäure:

$C_6 H_2 (CH_3)_3 COO Ag.$

Die Säure wurde in Ammoniak gelöst und der Ueberschuss des Ammoniaks auf dem Wasserbad verjagt, so dass die Lösung neutral reagirte. Auf Zusatz von salpetersaurem Silber fällt sofort das Silbersalz der Mesitylencarbonsäure als weisser Niederschlag aus. Es löst sich leicht in Wasser, ebenso in heissem Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung scheidet es sich in silberglänzenden, fächerartig gruppirten Krystallen aus, die sich am Licht sehr bald bräunen.

Mesitylglyoxylsäure.

Diese Ketonsäure bildet schwach gelb gefärbte Krystalle, die constant bei 117 — 118° C. (uncorr.) schmelzen. Sie zersetzt sich sehr leicht besonders beim Erhitzen und geht unter Abspaltung von Kohlensäure in die beständigere Mesitylencarbonsäure über; im Uebrigen ist sie eine schwache Säure, die nicht einmal Kohlensäure aus ihren Salzen auszutreiben vermag.

Reine Salze derselben herzustellen, ist mir bis jetzt nicht gelungen, da einerseits, wie schon gesagt, die Säure zu schwach ist, um in der Kälte mit kohlensauren Verbindungen Salze zu liefern, und da sie sich anderseits beim Erwärmen zersetzt, so waren die Salze, soweit sie sich überhaupt bildeten, stets mit Salzen der Mesitylencarbonsäure verunreinigt.

Dass die vorliegende Säure indessen wirklich eine

α-Ketonsäure ist, scheint mir aus folgenden Thatsachen hervorzugehen:

1) Zersetzt sie sich beim Erhitzen sehr leicht wie alle Ketonsäuren;

2) giebt sie in Eisessig gelöst mit Phenylhydrazin ein krystallinisches Condensationsprodukt;

3) giebt sie beim Erhitzen mit Schwefelsäure den für Ketonsäuren charakteristischen Geruch nach Aldehyd.

Falls die vorher ausgesprochene Annahme richtig ist, dass nur solche aromatische Methylketone sich zu α-Ketonsäuren oxydiren lassen, bei denen eine Methylgruppe in Orthostellung zur Ketonbildung steht, so hätte man erwarten können, dass beim Mesitylmethylketon leicht eine Ketonsäure entstehen würde, da hier sogar zwei Methylgruppen in Orthostellung zur Ketonbindung sich befinden; in Wirklichkeit ist es indess schwierig, die Ketonsäure zu isoliren, da sie in Folge ihrer leichten Zersetzlichkeit grosse Neigung hat, sofort in die Mesitylencarbonsäure überzugehen.

Im Uebrigen bestätigen auch die beim Mesitylmethylketon gemachten Erfahrungen die vom Herrn Professor Claus ausgesprochene Ansicht über die Bildung von α-Ketonsäuren aus aromatischen Methylketonen.

Vorliegende Arbeit wurde im Freiburger Universitätslaboratorium auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus angefertigt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, dem Herrn Professor Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Professor Dr. C. Willgerodt und Herrn Privatdocenten Dr. Elbs für die mir bei meinen Untersuchungen in liebenswürdiger Weise zu Theil gewordene Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im November 1886.

Otto Claussen.